

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-346668

(43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/027

H01L 21/027

(21)Application number : 04-156818

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 16.06.1992

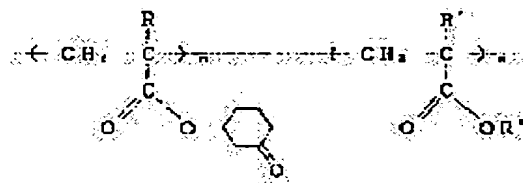
(72)Inventor : NOZAKI KOJI
TAKECHI SATOSHI
KAIMOTO HIROKO

(54) RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a radiation resist compsn. having high sensitivity and dry etching resistance by incorporating a copolymer containing 3-oxocyclohexyl acrylate or methacrylate monomers as the repeating unit.

CONSTITUTION: This radiation resist compsn. contains a copolymer expressed by formula having 3-oxocyclohexyl acrylate or methacrylate monomer unit, and preferably, other acrylate or methacrylate monomer unit as the repeating unit. In formula, R and R' are H or CH₃ and R'' is an org. acid. If this compsn. is prepared to obtain a resist material, R'' is preferably an alicyclic org. group, for example, adamantyl group, norbornyl group, or cyclohexyl group in order to obtain small absorption in a short wavelength region and high dry etching durability. The weight average mol.wt. of this copolymer is preferably 2000 to 3000000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3236073

[Date of registration]

28.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

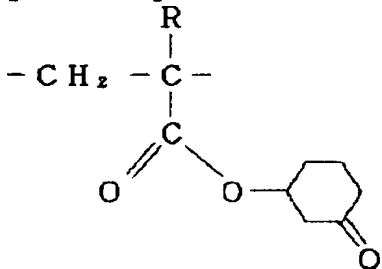
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

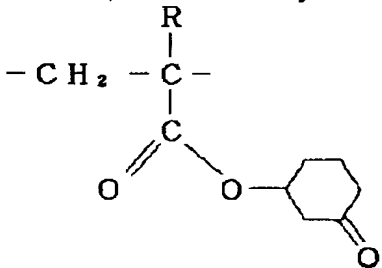
[Claim 1] The copolymer characterized by including the acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer expressed with the following general formula as one of the repeating units.

[Formula 1]



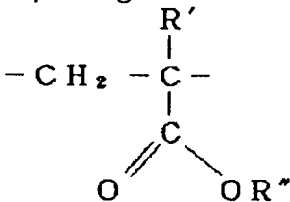
(式中の R は H 又は C H₃)

[Claim 2] 10-90 mol % and [Formula 2] of repeating units of the acrylic acid expressed with the following general formula, or a methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer



(式中の R は H 又は C H₃)

It consists of other acrylic-acids [which are expressed with the following general formula], or 90-10 mol % of repeating units of a methacrylic ester monomer, and is [Formula 3].



(式中の R' は H 又は C H₃ 、 R'' は有機基)

The copolymer according to claim 1 characterized by weight average molecular weight being 2,000-3,000,000.

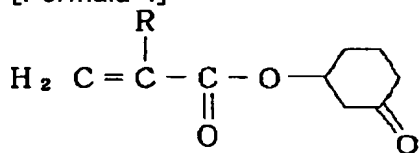
[Claim 3] The copolymer according to claim 2 characterized by an acrylic acid besides the above or R'' of organic radicals of methacrylic ester being an alicyclic organic radical.

[Claim 4] The radiation resist constituent characterized by including a copolymer according to claim 1, 2, or 3 and the compound which generates an acid by the exposure of a radiation.

[Claim 5] The pattern formation approach characterized by applying a constituent according to claim 4 on a substrate, forming the resist film, irradiating a radiation only to the field to which this film was chosen, again subsequently, developing negatives with an alkaline developer, and forming a resist pattern. [this,]

[Claim 6] Acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which has the following structure expression.

[Formula 4]



(式中の R は H 又は C H ₃)

[Translation done.]

***.NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the formation approach of the detailed pattern which uses radiation sensitive material and this ingredient.

[0002] In recent years, densification progresses, as for the semiconductor integrated circuit, the large-scale integrated circuit (LSI) and the very large-scale integrated circuit (VLSI) are put in practical use, and the minimum line width of the circuit pattern in these has attained to submicron order along with it. The ultraviolet-rays wavelength of the exposure light source is made for that to shift to a shorter wavelength field in the lithography field as a solution [as opposed to / it is indispensable to establish the ultra-fine processing technology which can realize a detailed pattern, and / this demand]. In connection with this, also about the resist ingredient, there is more little absorption of light in a short wavelength field, and development of the ingredient having high sensitivity and high dry etching resistance serves as pressing need.

[0003]

[Description of the Prior Art] In the technical field of semiconductor device manufacture, current and a chemistry magnification mold resist attract attention as a next-generation photoresist. The fundamental concept of a chemistry magnification mold resist be a constituent which consist of base polymers which it have the compound (an "acid generator" be call below in this specification) which generate an acid by the exposure of radiations, such as light and an electron ray, and the protective group from which it be desorb with the produced acid, and a polarity change a lot by change of the chemical structure by deprotection, therefore serve as fusibility at an alkali water solution.

[0004] Ito and others of U.S. IBM has presented the copolymer which makes main constituents Pori (p-hydroxystyrene) formed into t-butoxycarbonyloxy, Pori (t-butyl methacrylate), or these as a base polymer which serves as fusibility with an acid at an alkali water solution (U.S. Pat. No. 4491628 specification).

[0005] As a compound with the protective group from which it may be easily desorbed with an acid applicable to the chemistry magnification mold resist other than these, the methacrylic ester which introduced alpha and alpha-dimethylbenzyl radical as a protective group, the thing which made the tetrahydropyranyl group the protective group of the hydroxyl group of a polyvinyl phenol or the methacrylic ester which introduced the tetrahydropyranyl group as a protective group, etc. is known. These use the stability of the instability to the acid of an acetal, and the benzyl cation at the time of desorption.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the exposure light source is going to short wavelength as mentioned above as the demand of detailed pattern implementation with a semiconductor device becomes strong, a resist ingredient The resist ingredient was used by shifting the absorption region of the resist ingredient proper in the short wavelength region which uses g line used conventionally until now and the thing for i line exposure, reforming them so that it can respond to short wave Nagamitsu, such as excimer laser light, having made it into transparence seemingly.

[0007] It is required for a chemistry magnification mold resist ingredient besides transparency that it is high sensitivity, that dry etching resistance should be high, etc. However, the chemistry magnification mold resist ingredient for micro processing which has these properties with a sufficient degree is not yet realized.

[0008] For example, by the polymer which has t-butyl as a protective group, by the polymer which there is a problem that the sensibility of a polymer will fall since the desorption capacity of this protective group is low, and has a tetrahydropyranyl group as a protective group, since the inclination from which it is desorbed gradually was while this protective group saves in ordinary temperature, the problem of being scarce was in preservation stability.

[0009] Furthermore, although the transparency over the light of a short wavelength field is good, while a resist ingredient, for example like Pori (t-butyl methacrylate) has inadequate dry etching resistance, although it is good, since a resist ingredient, for example like Pori (t-butoxycarbonyloxy styrene) has an aromatic series ring, its absorption of light of the wavelength field of the source of short wave Nagamitsu which it is going to use is too

strong, and is not conversely desirable [an ingredient]. [of dry etching resistance]

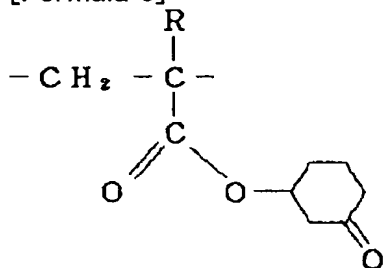
[0010] the high sensitivity which can use this invention in favor of formation of the detailed pattern by the exposure of the shortwave-radiation line used by manufacture of a semiconductor device -- and dry-etching resistance is high and aims at offering the radiation resist constituent which comes to contain the copolymer which can be used as a transparent chemistry magnification mold resist ingredient to an exposure radiation , and this copolymer and the compound which generates an acid by the exposure of a radiation . Furthermore, this invention offers the formation approach of the detailed pattern which uses this radiation resist constituent.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The copolymer of this invention is characterized by including the acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer expressed with the following general formula as one of the repeating units.

[0012]

[Formula 5]

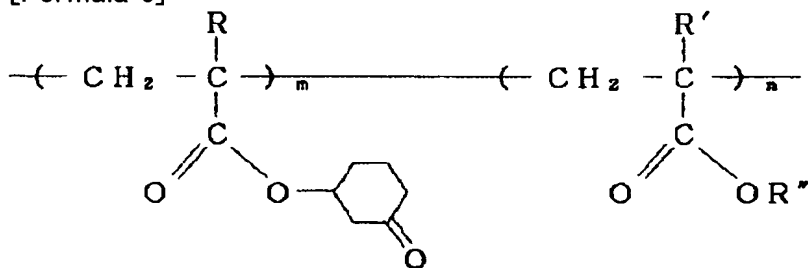


(R expresses H or CH₃ among a formula.) This repeating unit has the oxocyclohexyl radical which can carry out deprotection to an acid list according to an alkali catalyst as a protective group so that clearly from the above-mentioned formula.

[0013] The copolymer of this invention has other desirable acrylic acids or methacrylic ester monomeric units as repeating units other than the above-mentioned acrylic acid or a methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomeric unit. The copolymer of this desirable this invention can be expressed with the following general formula.

[0014]

[Formula 6]



[0015] R and R' in an upper type is H or CH₃ independently. It expresses and R'' of organic radicals is expressed.

[0016] Although especially limitation is not carried out, when using the copolymer of this invention as a resist ingredient by making far-ultraviolet light of short wavelength like a KrF excimer laser (wavelength of 248nm) into the exposure light source, the organic radical which does not contain an aromatic series ring in that the transparency in such a short wavelength field is secured is suitable for a R'' organic radical. But since dry etching resistance is scarce although the transparency in a short wavelength field is secured when R'' is the alkyl group of a straight chain, the copolymer whose R'' is an alkyl group is not so desirable as a resist ingredient.

[0017] When aiming at a resist ingredient, since [desirable] high dry etching resistance can also be acquired while there is little absorption of light of a short wavelength field, R'' of alicyclic organic radicals is suitable as a radical. If the example of the organic radical recommended is given in un-limiting, a carbon atomic number will be a thing like polycyclic nature alicyclic radicals, such as three or more cycloparaffine radicals, for example, an adamantyl radical, and a norbornyl group, and monocycle nature alicyclic radicals, such as a cyclohexyl radical.

[0018] m in an upper type expresses 10-90-mol % and an integer which is preferably made into 30-50-mol % for the amount of the repeating unit (repeating unit A) of the acrylic acid in a copolymer, or a methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer, and n expresses 90-10-mol % and an integer which is preferably made into 50-70-mol % for the amount of other acrylic acids in a copolymer, or the repeating unit (repeating unit B) of a methacrylic ester monomer. Less than [10 mol %], when the amount of repeating unit A uses this copolymer as a resist ingredient, it becomes inadequate [sensibility], and if 90-mol % is exceeded, in order that the amount of repeating unit B may decrease relatively, desired dry etching resistance is no longer acquired. On the contrary, if

the amount of repeating unit B is less than ten-mol %, dry etching resistance will become inadequate, and if it exceeds 90-mol %, the sensibility of a resist ingredient runs short.

[0019] The weight average molecular weight of the copolymer of this invention is 2,000–3,000,000 preferably. Since glass transition temperature becomes 50 degrees C or less, and viscosity will become high if it is lacking in thermal resistance and 3,000,000 is exceeded, a copolymer stops being suitable for using as a resist ingredient in less than 2,000 weight average molecular weight. The more desirable weight average molecular weight of a copolymer is 5,000–1,000,000.

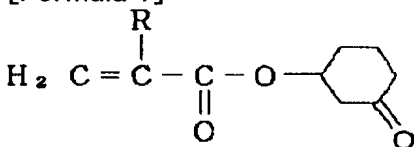
[0020] Thus, the desirable copolymer of this invention is a copolymer which consists of 10–90 mol % of repeating units of an acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer, and other acrylic-acids or 90–10 mol % of repeating units of a methacrylic ester monomer, and is characterized by the weight average molecular weight being 2,000–3,000,000.

[0021] The copolymer of this invention can be easily prepared by carrying out copolymerization of an acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer, and another, suitable monomer, for example, other acrylic acids, or the thing like methacrylic ester by the usual approach of arbitration.

[0022] Acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is the main constituent of the copolymer of this invention and which is expressed with the following general formula is a new compound which is not known until now, as far as artificers get to know.

[0023]

[Formula 7]



(R in a formula expresses H or CH₃.)

[0024] This acrylic acid or a methacrylic ester compound is equipped with the good polymerization property like conventional acrylic ester or methacrylic ester, and can also give easily a copolymer with the monomer which has radical polymerization nature, such as other methacrylic ester, acrylic ester, or styrene, not to mention a homopolymer. Furthermore, an acrylic acid or a methacrylic acid 3-oxocyclohexyl homopolymer has a different property from the homopolymer of other acrylic ester or methacrylic ester, and is interesting. Probably, it will be useful also as a functional polymer of fields, such as physic and agricultural chemicals, besides the field of a photosensitive ingredient, using an optical material as the start, since there are the above properties in the polymer which makes main constituents acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl.

[0025] It can prepare the acrylic acid of this invention, or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl by the synthetic approach of common knowledge of arbitration. For example, it can prepare methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl easily by four steps of the approaches of illustrating next.

[0026] 1) Compound 1 and 3-cyclohexane JIORUMONO tetrahydropyranyl ether from 1 and 3-cyclohexane diol and a dihydropyran.

2) Compound methacrylic-acid 3-tetrahydropyranyloxy cyclohexyl from compound 1 and 3-cyclohexane JIORUMONO tetrahydropyranyl ether and methacrylic-acid chloride.

3) It is desorbed from the tetrahydropyranyl group of compound methacrylic-acid 3-tetrahydropyranyloxy cyclohexyl to a protective group, and prepare methacrylic-acid 3-hydroxy cyclohexyl.

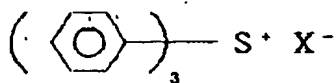
4) Obtain methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl by the reaction of the methacrylic-acid 3-hydroxy cyclohexyl and the pyridinium JIKURO mate who prepared.

[0027] The method of preparing methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl in these four steps is explained in more detail by the below-mentioned example. Acrylic acid 3-oxocyclohexyl - It is possible to prepare easily by the same technique also in an oxocyclohexyl case.

[0028] This invention consists of 10–90 mol % of repeating units of an acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer, and other acrylic-acids or 90–10 mol % of repeating units of a methacrylic ester monomer again, and the radiation resist constituent characterized by including the desirable copolymer of this invention whose weight average molecular weight is 2,000–3,000,000, and the compound (acid generator) which generates an acid by the exposure of a radiation is offered.

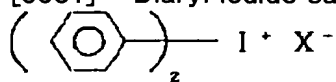
[0029] It is also possible to use which compound currently generally used as an acid generator with the usual chemistry magnification mold resist constituent as an acid generator in the radiation resist constituent of this invention. Although those acid generators are hung up over a degree and it is illustrated, needless to say, an acid generator is not limited to these things.

[0030] - Triarylsulfonium salt. For example, [Formula 8]



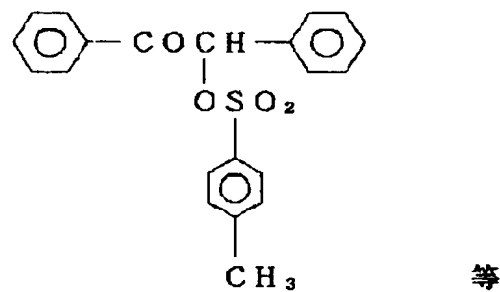
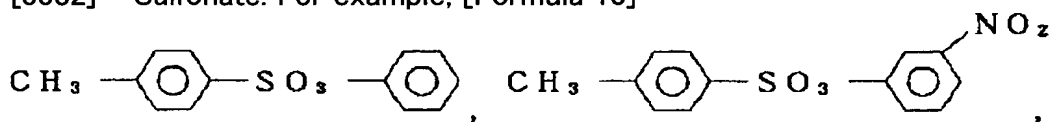
(X⁻ は S b F₆⁻ , A s F₆⁻ , P F₆⁻ , B F₄⁻ ,
C F₃ S O₃⁻ 等)

[0031] - Diaryl iodide salt. For example, [Formula 9]

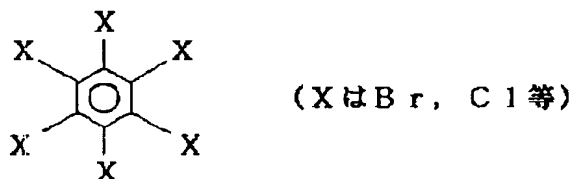
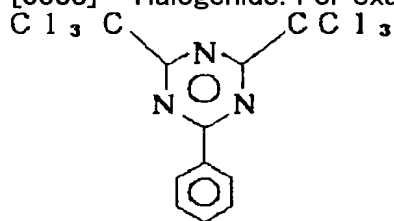


(X⁻ は S b F₆⁻ , A s F₆⁻ , P F₆⁻ , B F₄⁻ ,
C F₃ S O₃⁻ 等)

[0032] - Sulfonate. For example, [Formula 10]



[0033] - Halogenide. For example, [Formula 11]



[0034] The amount of an acid generator required for the radiation resist constituent of this invention varies with the conditions of the type of the copolymer and acid generator which constitute a constituent etc. If acid generators are insufficient, since an expected reaction cannot fully be attained, it is inconvenient, and since it may have a bad influence on the resist film when many [too], it is not desirable. Speaking generally, the suitable amount of an acid generator being 0.1 - 30 weight section extent to the copolymer 100 weight section. The amount of acid generators optimal for each constituent can be easily decided by experiment.

[0035] In order to form a resist pattern using the constituent of this invention, a resist constituent is applied on a substrate, and this, and subsequently again, and negatives are developed with an alkaline developer, and a resist pattern is formed. [the resist film is formed, and a radiation is irradiated only to the field to which this film was chosen, and]

[0036]

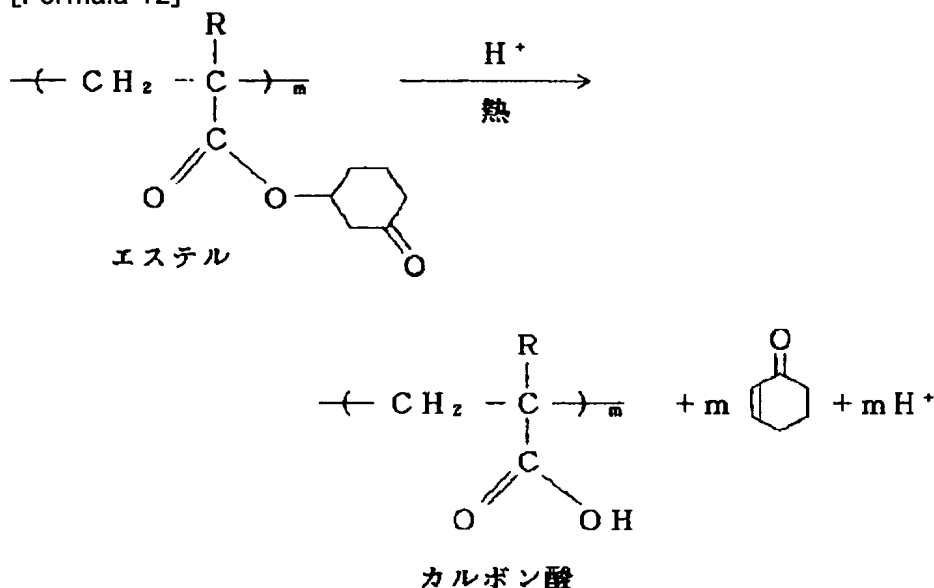
[Function] The acrylic acid or methacrylic acid 3 which constitutes the copolymer of this invention - An oxocyclohexyl repeating unit has the 3-oxocyclohexyl radical which can carry out deprotection to an acid list according to an alkali catalyst as a protective group, therefore deprotection is carried out from an acid, and it

becomes a carboxylic acid. This deprotection reaction occurs more easily than the case where t-butyl is a protective group. Furthermore, since this repeating unit does not have an aromatic series ring, it does not have short wave Nagamitsu's absorption, and it is transparent. If what was excellent in dry etching resistance as a monomer of other repeating units of a copolymer is used, this will give sufficient dry etching resistance for a copolymer.

[0037] In the resist constituent of this invention, an acid generator generates an acid by exposure to a radiation. The produced acid serves as a catalyst and the next reaction occurs in the exposure section with heating.

[0038]

[Formula 12]



[0039] As shown in the above-mentioned reaction formula, the functional group from which it is desorbed easily is introduced into the ester section with the acid, and since this reaction is a magnification mold which reproduces proton acid at the time of desorption, sensibility of a resist constituent is made high at one repeating unit of the copolymer which is the base polymer of this resist constituent.

[0040] The carboxylic acid generated in the exposure section changes the polarity of a copolymer, makes this exposure section fusibility at the developer of an alkaline water solution, and enables formation of a pattern without swelling.

[0041]

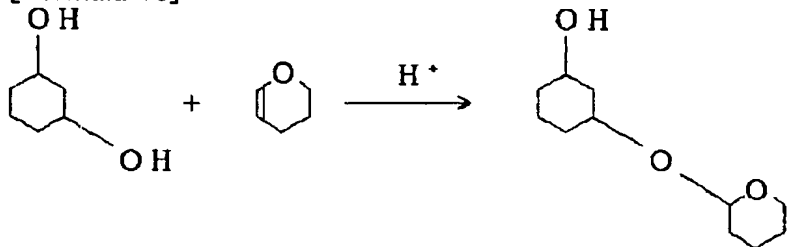
[Example] Next, an example explains this invention further.

[0042] an example 1 -- in this example, it compounds methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl in four steps.

[0043] 1) Pyridinium p-toluene sulfonate (25g (207mmol) 1 and 3-cyclohexane diol, dihydro19.18g (228mmol) pyran, 80ml [of methylene chlorides, and tetrahydrofuran 80ml and 260mg (1micromol)) was put into the eggplant mold flask of 500ml of preparation of 1 and 3-cyclohexane JIORUMONO tetrahydropyranyl ether, and the stirrer bar by which coating was carried out by polytetrafluoroethylene (PTFE) was put in, it stirred at the room temperature for 20 hours, and the formula hung up over a degree be made to react.

[0044]

[Formula 13]



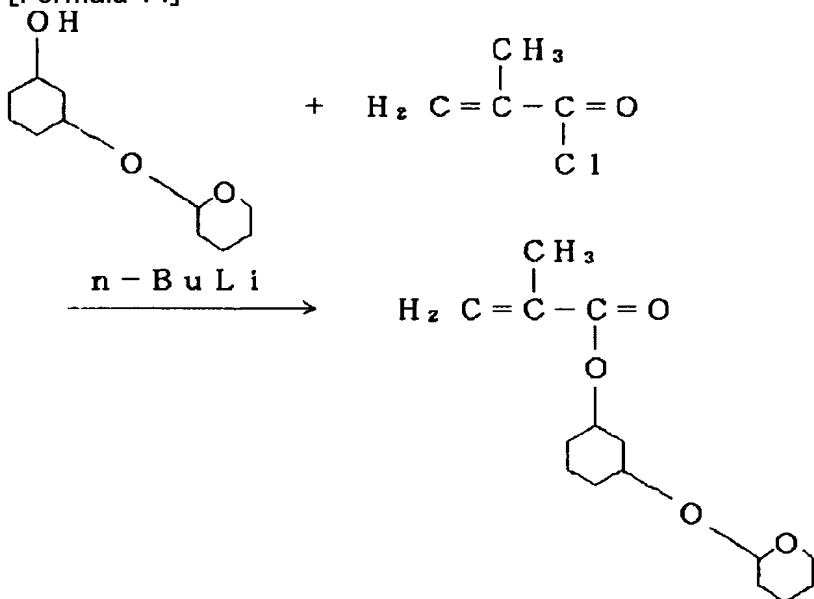
[0045] Subsequently, the solvent was removed under reduced pressure by the rotary evaporator, and the residual reaction solution was opened in the separating funnel, and it washed in the rare potassium-hydrogencarbonate water solution. 1:1 mixed solvents of the ether and ethyl acetate extracted the water layer, and the separated extract was washed with saturation brine together with the oil reservoir of a basis. The oil reservoir solution was dried with anhydrous sodium sulfate after separation, and the parts by which removed under reduced pressure of a solvent the back according to **, and refined the residue with the silica gel column chromatography, and elution was carried out by the ethyl acetate/hexane of 32 / 68 - 64/36 were collected.

[0046] The yield of 1 and 3-cyclohexane JIORUMONO tetrahydropyranyl ether collected as a viscous transparent and colorless high liquid was 10.46g (25.2%). Moreover, the result (KBr, neatness, cm^{-1}) of the infrared spectroscopic analysis of this compound was as follows.

3401 (s), 2938, 2862, 1453, 1353, 1134, 1118, 1077 and 1023 (s), 868,812 [0047] 2) preparation of methacrylic-acid 3-tetrahydropyranyloxy cyclohexyl — enough — to the dried 500ml three-neck flask The Dimroth condenser which attached calcium chloride tubing, a rubber septum, and nitrogen installation tubing are attached. 10.20g (50.9mmol) 1, 3-cyclohexane JIORUMONO tetrahydropyranyl ether, Having put in the 60ml anhydrous tetrahydrofuran, and putting in and stirring the stirrer bar by which PTFE coating was carried out, n-butyl lithium (43.7ml, 1mmol, 1.4M hexane solution) was slowly dropped from the syringe, and it stirred at the room temperature for 1 hour. Subsequently, 4.84g (46.3mmol) methacrylic-acid chloride was slowly dropped from the syringe. It stirred at the room temperature after dropping for 2 hours, then, it stirred at 80 degrees C for 1 hour, and the following formula was made to react.

[0048]

[Formula 14]



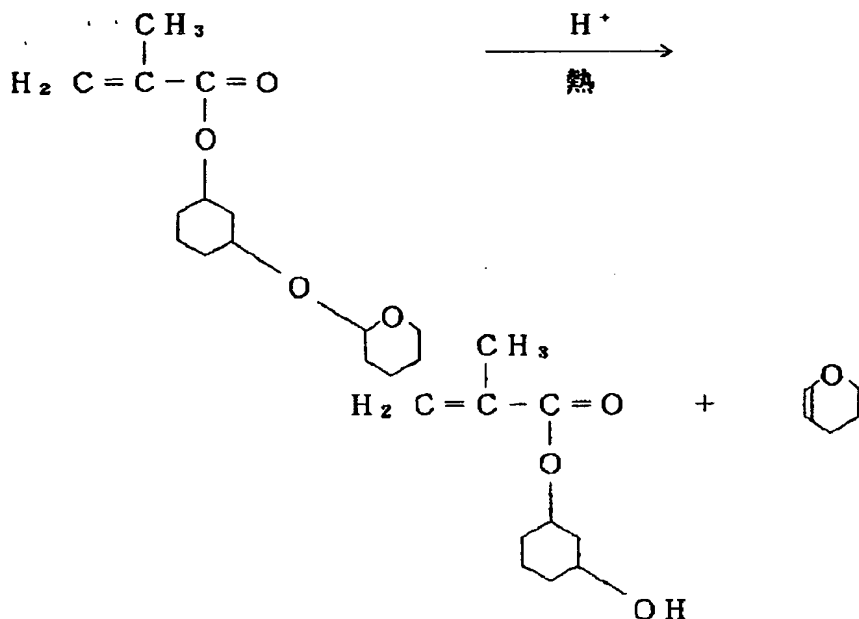
[0049] The reaction solution was cooled radiationally to the room temperature, 100ml water was added, and it stirred violently for 30 minutes. Subsequently, the solution was opened in the 500ml separating funnel, and the oil reservoir was washed from the water layer with new water after separation. The water layer separated after this washing was extracted 3 times by diethylether, the separated extract was made together with the oil reservoir of a basis, and it washed with saturation brine. The oil reservoir solution was dried with anhydrous sodium sulfate after separation, and the parts by which removed under reduced pressure of a solvent the back according to **, refined the residue with the silica gel column chromatography, and elution was carried out by the ethyl acetate/hexane of 4 / 96 - 16/84 were collected.

[0050] 8.84g (64.7%) methacrylic-acid 3-tetrahydropyranyloxy cyclohexyl was obtained as a liquid of light yellow.

[0051] 3) 8.84g (32.9mmol) methacrylic-acid 3-tetrahydropyranyloxy cyclohexyl, a 10ml methanol, and 0.5ml 2 convention hydrochloric acid are put into the eggplant mold flask of 100ml of preparation of methacrylic-acid 3-hydroxy cyclohexyl, the stirrer bar by which PTFE coating was carried out was put in, it stirred at 50 degrees C, and the bottom type was made to react.

[0052]

[Formula 15]



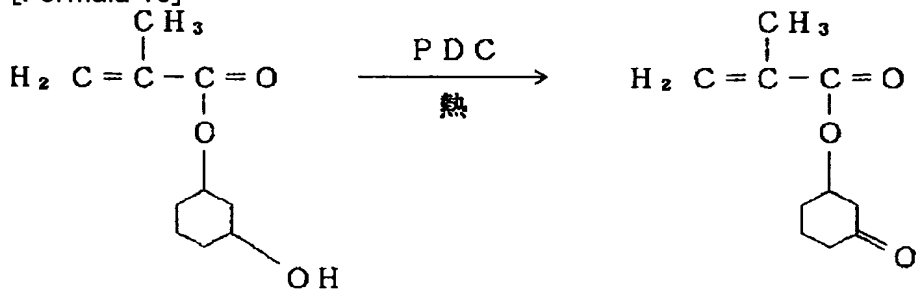
[0053] 2 hours after, with thin-layer chromatography, it checked that the raw material had disappeared and cooled radiationally to the room temperature. The reaction solution was opened in the 200ml separating funnel, and the oil reservoir was separated from the water layer. The water layer was extracted 3 times by diethylether, the extract was washed in the rare potassium-hydrogencarbonate water solution together with the oil reservoir of a basis, and, subsequently it washed with saturation brine. The diethylether extract was dried with anhydrous sodium sulfate after separation. Next, the solid-state sodium sulfate was carried out the ** exception, it removed from the filtrate under reduced pressure of a solvent, and the parts by which refined the residue with the silica gel column chromatography, and elution was carried out by the ethyl acetate/hexane of 24 / 76 - 48/52 were collected.

[0054] For the result (KBr, neatness, cm^{-1}) of 5.73g (94.4%) and the infrared spectroscopic analysis of those, the yield of the obtained methacrylic-acid 3-hydroxy cyclohexyl was as follows.

3415 (s), 2943, 2865 and 1717 (s), 1637, 1453, 1326, 1297 and 1175 (s), 985,816 [0055] 4) Methacrylic acid 3 - 5.73g (31.1mmol) methacrylic-acid 3-hydroxy cyclohexyl, 30ml anhydrous salt-ized methylene, and 5g 4A molecular sieve were put into the 200ml eggplant mold flask dried in oxocyclohexyl manufacture 10 minutes, and the stirrer bar by which PTFE coating was carried out was put in and stirred. The above-mentioned molecular sieve was mashed beforehand, was heated with the 400-degree C electric furnace for 8 hours, and carried out reduced pressure drying in the desiccator. next, a 35.10g (93.3mmol) pyridinium JIKURO mate (PDC) -- in addition, subsequently it stirred violently at 50 degrees C for 1 hour, and the bottom type was made to react to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind at a room temperature for 2 hours

[0056]

[Formula 16]



[0057] Reaction termination was checked with thin-layer chromatography, the reaction solution was cooled radiationally to the room temperature, and, subsequently filtration under reduced pressure was carried out using cerite. Then, cerite was fully washed by diethylether, the washing back was made together with a filtrate, and the solvent was removed from this mixed liquor under reduced pressure. Next, the parts by which refined the residue with the silica gel column chromatography, and elution was carried out by the ethyl acetate/hexane of 10 / 90 - 40/60 were collected.

[0058] Obtained methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl was a transparent and colorless liquid, and the yield was 4.61g (81.4%). The result (KBr, neatness, cm^{-1}) of the infrared spectroscopic analysis of this compound was as being shown below.

2957,1718(s),1687(m),1637,1454,1315,1294,1165(s),1086,1021(w),940(w)

The peak of 1718cm^{-1} originates in the carbonyl group of ester among this IR data, and the peak of 1687cm^{-1} originates in the carbonyl group of a ketone, and the peak of 1637cm^{-1} originates in conjugated double bond. [0059] Moreover, this compound ^1H NMR (200MHz) and ^{13}C The spectrum chart of NMR (50MHz) is shown in drawing 1 and drawing 2, respectively. ^1H 5.33 ppm among NMR data A peak is 3. – It originates in the oxocyclohexyl methyl proton of the 1st place, and they are 2.68 and 2.55 ppm. Two double doublets originate in the methyl proton of the 2nd place. Moreover, ^{13}C 208.2 ppm among NMR data A peak originates in the carbonyl carbon of a ketone and a 166.1 ppm peak originates in the carbonyl carbon of ester.

[0060] an example 2 — this example explains manufacture of the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl and methacrylic-acid adamantyl.

[0061] The stirrer bar by which PTFE coating was carried out to 2g (11mmol) methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl, 1.52g (7.3mmol) methacrylic-acid adamantyl, 9.2ml dioxane, and 150mg (915micromol) azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitril) was put into the 50ml eggplant mold flask, and it stirred at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours. Next, this reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran to about 30ml, and this diluted solution was dropped at the 1l. methanol containing a small amount of hydroquinone, and precipitate was produced. Precipitate was carried out the ** exception with the glass filter, and was dried at 0.1mmHg and 50 degrees C for 6 hours. An above-mentioned precipitate and ** exception and desiccation actuation were again repeated twice for the powder of the obtained white after dissolving in a tetrahydrofuran using the 1l. methanol. The last desiccation was performed on 0.1mmHg and 50-degree C conditions for 16 hours.

[0062] The yield of the compounded copolymer was 2.19g (62.2%), weight average molecular weight was 21,000, the degree of dispersion was 1.38, and the mole ratio of the oxocyclohexyl repeating unit in a copolymer and an adamantyl repeating unit was 35:65. Moreover, the result (KRS-5, a film, cm^{-1}) shown below was obtained from infrared spectroscopic analysis.

2913,2855,1719,1451,1262,1152(s),1054,968(m),751(m)

[0063] the transmittance of the light in 248nm of the obtained copolymer was 88% (1 micrometer in a quartz substrate top, thickness), and was alike and high compared with 30% of transmittance of the phenol novolak resin used with the conventional resist constituent.

[0064] The copolymer compounded in the example 3 example 2 was used as 13% of the weight of the cyclohexanone solution, 10% of the weight of triphenylsulfonium hexafluoroantimonate was added to this copolymer, and the resist constituent was prepared.

[0065] SiO_2 which performed hexamethyldisilazane (HMDS) processing for this constituent The spin coat was carried out on the substrate, and the thin film with a thickness of 0.6 micrometers was formed. [60 degrees C] [for 20 minutes] After exposing this thin film, and negatives were developed in 2.38% water solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). [using the KrF excimer laser stepper (NA=0.45)] [100 degrees C] [for 60 seconds]

[0066] This resist constituent is 40 mJ/cm^2 . 0.4-micrometer Rhine – and – tooth-space pattern were resolved with light exposure. Furthermore, 0.95/0.05 of CF_4 / O_2 When dry etching was carried out on condition that 0.3torr and 300W using mixed gas, etching resistance equivalent to the Nagase positive resist 820 of Nagase& Co., Ltd. which is a novolak system resist was shown.

[0067] Instead of the triphenylsulfonium hexafluoroantimonate of example 4 acid generator, the example 3 was repeated except for having used 20% of the weight of benzoin tosylate to the copolymer.

[0068] The resist constituent in this example is 50 mJ/cm^2 . 0.4-micrometer Rhine – and – tooth-space pattern were resolved with light exposure.

[0069]

[Effect of the Invention] The copolymer of this invention has an acrylic-acid or methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomeric unit as a repeating unit equipped with the protective group. This monomeric unit has little absorption of short wave Nagamitsu, such as an excimer laser used for exposure of a resist constituent. Since it can be more easily desorbed from the protective group which is transparent and is introduced into this unit with an acid compared with t-butyl to such short wave Nagamitsu, this copolymer becomes transparency to short wave Nagamitsu, and comes to have high sensibility to that short wave Nagamitsu. This copolymer can raise the dry etching resistance of the copolymer itself by using what has dry etching resistance high as a repeating unit of further others.

[0070] Therefore, the resist constituent constituted combining the acid generator with a suitable effective dose in the copolymer of this invention becomes transparent to a shortwave radiation line like far-ultraviolet light, and the sensibility to it becomes high. Moreover, the chemistry magnification mold resist constituent of the high sensitivity having the transparency over a shortwave radiation line like far-ultraviolet light and high dry etching resistance is realizable by using what has dry etching resistance high as one of the constituents of a copolymer.

[0071] Moreover, the resist constituent of this invention is a chemistry magnification mold as above-mentioned, and since an alkaline water solution is used as a developer, the detailed pattern which is not swollen in the case

of development can be formed.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-346668

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
7/027	5 0 1			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 6(全 10 頁)				

(21)出願番号 特願平4-156818

(22)出願日 平成4年(1992)6月16日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 開元 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

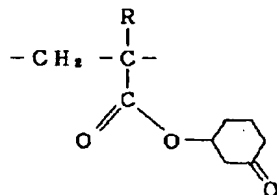
(54)【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 放射線感光材料に関し、高感度で且つドライエッチング耐性が高く、露光放射線に対して透明な化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【構成】 本発明のレジスト組成物は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキソシクロヘキシル単量体単位

【化1】



(式中のRはH又はCH₃。)

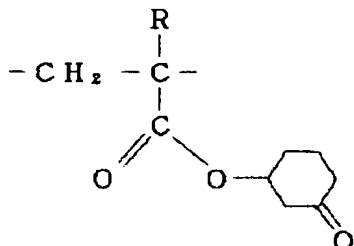
を繰返し単位の一つとして含む共重合体と、酸発生剤とを含んでなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシル単量体を繰返し単位の一つとして含むことを特徴とする共重合体。

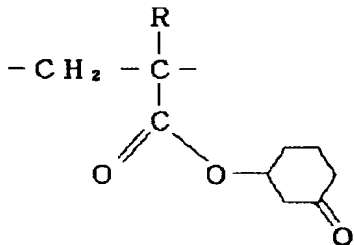
【化 1】



(式中の R は H 又は CH₃)

【請求項 2】 下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシル単量体の繰返し単位 10～90 モル%と、

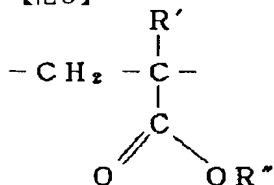
【化 2】



(式中の R は H 又は CH₃)

下記一般式で表される他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位 90～10 モル%とから構成され、

【化 3】



(式中の R' は H 又は CH₃、R'' は有機基)

重量平均分子量が 2,000～3,000,000であることを特徴とする、請求項 1 記載の共重合体。

【請求項 3】 前記他のアクリル酸又はメタクリル酸エステルの有機基 R'' が脂環式有機基であることを特徴とする、請求項 2 記載の共重合体。

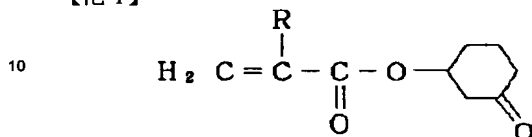
【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の共重合体と、放射線の照射により酸を発生する化合物とを含むことを特徴とする放射線レジスト組成物。

2

【請求項 5】 請求項 4 記載の組成物を基板上に塗布し、これをベークしてレジスト膜を形成し、この膜の選択された領域のみに放射線を照射し、次いで再びベークして、アルカリ性現像液で現像してレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 次の構造式を有するアクリル酸又はメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシル。

【化 4】



(式中の R は H 又は CH₃)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、放射線感光材料と、この材料を使用する微細パターンの形成方法に関する。

【0002】近年、半導体集積回路は高密度化が進み、大規模集積回路 (LSI) や超大規模集積回路 (VLSI) が実用化されており、それにつれてこれらにおける配線パターンの最小線幅はサブミクロンのオーダーに及んでいる。このためには、微細パターンを実現可能な微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求に対する解決策として露光光源の紫外線波長をより短い波長領域へと移行させている。これに伴い、レジスト材料についても、短波長領域での光の吸収がより少なく、高感度と高いドライエッチング耐性とを合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

【0003】

【従来の技術】半導体装置製造の技術分野においては、現在、化学増幅型レジストが次世代のフォトリソグとして注目されている。化学増幅型レジストの基本概念は、光や電子線等の放射線の照射によって酸を発生する化合物 (この明細書においては以下「酸発生剤」と称する) と、生じた酸により脱離する保護基を備え、脱保護による化学構造の変化によって極性が大きく変わり、そのためアルカリ水溶液に可溶性となるベースポリマーとから構成される組成物である。

【0004】米国 IBM 社の伊藤らは、酸によりアルカリ水溶液に可溶性となるベースポリマーとして、*t*-ブトキシカルボニルオキシ化されたポリ (p-ヒドロキシスチレン)、ポリ (メタクリル酸 *t*-ブチル)、あるいはこれらを主要構成成分とする共重合体を提示している (米国特許第 4491628 号明細書)。

【0005】これらのほかに、化学増幅型レジストに適用的な、酸によって容易に脱離する保護基を持つ化合物としては、 α 、 α -ジメチルベンジル基を保護基として導入したメタクリル酸エステルや、テトラヒドロピ

ラニル基をポリビニルフェノールの水酸基の保護基としたもの、あるいはテトラヒドロピラニル基を保護基として導入したメタクリル酸エステル等が知られている。これらは、アセタールの酸に対する不安定さや、脱離時のベンジルカチオンの安定性を利用したものである。

【0006】

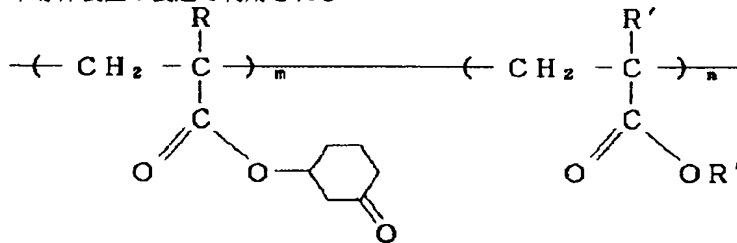
【発明が解決しようとする課題】半導体装置での微細パターン実現の要求が強まるにつれて、上述のように露光光源が短波長に向かっていくにもかかわらず、レジスト材料は、これまでは従来使用されていたg線やi線露光用のものをエキシマレーザー光等の短波長光に対応できるように改質して、例えば使用する短波長域にあるレジスト材料固有の吸収域をずらすことによりそのレジスト材料を見掛け上透明にして、使用されていた。

【0007】化学増幅型レジスト材料には、透明性のほかに、高感度であること、ドライエッチング耐性が高いこと等が要求される。しかしながら、これらの特性を程よく兼ね備えた微細加工用の化学増幅型レジスト材料は、いまだに実現されていない。

【0008】例えば、保護基としてt-ブチル基を有するポリマーでは、この保護基の脱離能力が低いためポリマーの感度が低下してしまうという問題があり、また保護基としてテトラヒドロピラニル基を有するポリマーでは、この保護基が常温で保存している間に徐々に脱離する傾向があるため保存安定性に乏しいという問題があった。

【0009】更に、例えばポリ（メタクリル酸t-ブチル）のようなレジスト材料は、短波長領域の光に対する透明性は良好であるがドライエッチング耐性が不十分である一方、例えばポリ（t-ブトキシカルボニルオキシスチレン）のようなレジスト材料は、逆にドライエッチング耐性は良好であるが、芳香族環があるので、使用しようとする短波長光源の波長領域の光の吸収が強過ぎて好ましくない。

【0010】本発明は、半導体装置の製造で利用される



【0015】上式中のR及びR'は、独立にH又はCH₃を表し、R''は有機基を表す。

【0016】R''の有機基は特に限定はされないが、本発明の共重合体をKrFエキシマレーザー（波長248nm）のような短波長の遠紫外光を露光光源としてレジスト材料として利用する場合には、このような短波長領域での透明性を確保するという点で、芳香族環を含まな

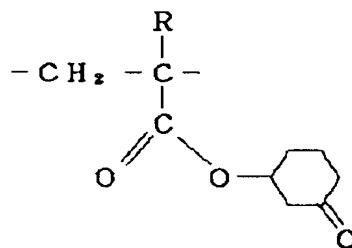
短波長放射線の照射による微細パターンの形成に有利に用いることができる、高感度で且つドライエッチング耐性が高く、そして露光放射線に対して透明な化学増幅型レジスト材料として使用することができる共重合体、及びこの共重合体と放射線の照射により酸を発生する化合物とを含んでなる放射線レジスト組成物を提供することを目的とする。更に本発明は、この放射線レジスト組成物を使用する微細パターンの形成方法を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の共重合体は、下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキソシクロヘキシル単量体を繰返し単位の一つとして含むことを特徴とする。

【0012】

【化5】



（式中、RはH又はCH₃を表す。）上記の式から明らかなように、この繰返し単位は、酸並びにアルカリ触媒により脱保護することのできるオキソシクロヘキシル基を保護基として有する。

【0013】本発明の共重合体は、上記のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキソシクロヘキシル単量体単位以外の繰返し単位として、好ましくは他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体単位を有する。この好ましい本発明の共重合体は下記一般式で表すことができる。

【0014】

【化6】

い有機基が好適である。とは言うものの、R''が直鎖のアルキル基の場合は、短波長領域での透明性は確保されるがドライエッチング耐性が乏しいので、R''がアルキル基である共重合体はレジスト材料としてはそれほど好ましくない。

【0017】レジスト材料を目的とする場合に望ましいR''基としては、短波長領域の光の吸収が少ないと同時

5

に高いドライエッチング耐性を得ることもできることから、脂環式有機基が好適である。推奨される有機基の例を非限定的に挙げれば、炭素原子数が3以上の飽和環状炭化水素基、例えば、アダマンチル基、ノルボニル基等の多環性脂環式基や、シクロヘキシル基等の単環性脂環式基といったようなものである。

【0018】上式中のmは、共重合体中のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位（繰返し単位A）の量を10～90モル%、好ましくは30～50モル%とするような整数を表し、nは、共重合体中の他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位（繰返し単位B）の量を90～10モル%、好ましくは50～70モル%とするような整数を表す。繰返し単位Aの量が10モル%未満では、この共重合体をレジスト材料として使用した場合に感度が不十分となり、90モル%を超えると相対的に繰返し単位Bの量が減少するため、所望のドライエッチング耐性が得られなくなる。反対に、繰返し単位Bの量が10モル%を下回るとドライエッチング耐性が不十分となり、90モル%を上回るとレジスト材料の感度が不足する。

【0019】本発明の共重合体の重量平均分子量は、好ましくは2,000～3,000,000である。重量平均分子量2,000未満ではガラス転移温度が50℃以下となり耐熱性に乏しく、また3,000,000を超えると粘度が高くなるため、共重合体はレジスト材料として用いるのに適さなくなる。共重合体のより好ましい重量平均分子量は5,000～1,000,000である。

【0020】このように、本発明の好ましい共重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位10～90モル%と、他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位90～10モル%とから構成され、その重量平均分子量が2,000～3,000,000であることを特徴とする共重合体である。

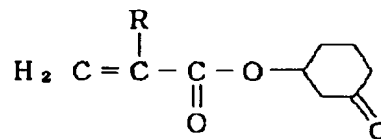
【0021】本発明の共重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体と、別の適当な単量体、例えば他のアクリル酸又はメタクリル酸エステルの如きものとを、任意の通常の方法で共重合させることによって容易に調製することができる。

【0022】本発明の共重合体の主要構成成分である、下記一般式で表されるアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、発明者らの知る限りでは、これまでに知られていない新規の化合物である。

【0023】

【化7】

6



（式中のRはH又はCH₃を表す。）

【0024】このアクリル酸又はメタクリル酸エステル化合物は、従来のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルと同様に良好な重合特性を備えており、単独重合体はもちろんのこと、他のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステル、あるいはスチレンなどのラジカル重合性を有する単量体との共重合体をも容易に与えることができる。更に、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの単独重合体は、他のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの単独重合体とは異なる性質を持っており、興味深い。アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを主要構成成分とする重合体には上記のような特性があることから、感光性材料の分野以外にも、例えば光学材料を初めとして、医薬、農薬等の分野の機能性高分子としても有用であろう。

【0025】本発明のアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、任意の周知の合成方法で調製することができる。例えば、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは、次に例示する四段階の方法で容易に調製することができる。

【0026】1) 1,3-シクロヘキサジオールとジヒドロピランとから1,3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルを合成する。

2) 合成した1,3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルとメタクリル酸クロリドとからメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルを合成する。

3) 合成したメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルから保護基のテトラヒドロピラニル基を脱離してメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルを調製する。

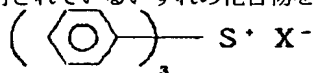
4) 調製したメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルとピリジニウムジクロメートとの反応によりメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを得る。

【0027】この四段階でメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルを調製する方法は、後述の実施例で更に詳しく説明される。アクリル酸3-オキシシクロヘキシルの場合にも、同様の手法により容易に調製することが可能である。

【0028】本発明はまた、アクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体の繰返し単位10～90モル%と、他のアクリル酸又はメタクリル酸エステル単量体の繰返し単位90～10モル%とから構成され、重量平均分子量が2,000～3,000,000である本発明の好ましい共重合体と、放射線の照射によ

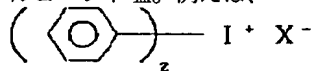
り酸を発生する化合物（酸発生剤）とを含むことを特徴とする放射線レジスト組成物を提供する。

【0029】本発明の放射線レジスト組成物における酸発生剤としては、通常の化学増幅型レジスト組成物で酸発生剤として一般に使用されているいずれの化合物を使



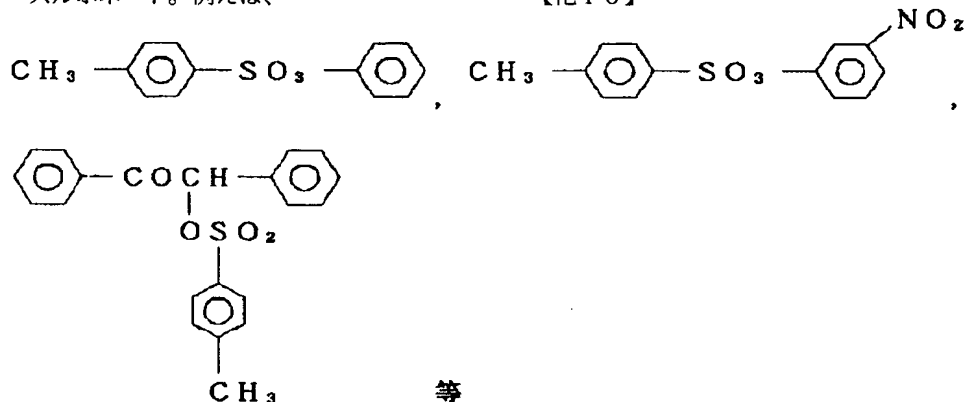
(X^- は SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- ,
 $CF_3SO_3^-$ 等)

【0031】・ジアリアルヨージド塩。例えば、



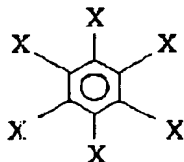
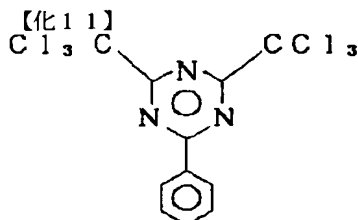
(X^- は SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- ,
 $CF_3SO_3^-$ 等)

【0032】・スルホネート。例えば、



等

【0033】・ハロゲン化物。例えば、



(XはBr, Cl等)

【００３４】本発明の放射線レジスト組成物に必要な酸発生剤の量は、組成物を構成する共重合体及び酸発生剤のタイプ等の条件により様々である。酸発生剤が不足していれば、所期の反応を十分に達成できないので不都合

用することも可能である。それらの酸発生剤は、次に掲げるもので例示されるが、言うまでもなく酸発生剤はこれらのものに限定されない。

【0030】・トリアリールスルホニウム塩。例えば、
【化8】

【化9】

【化10】

であり、また多過ぎるとレジスト膜に悪影響を及ぼしかねないので好ましくない。一般的に言えば、酸発生剤の適当な量は共重合体100重量部に対して0.1~30重量部程度であろう。個々の組成物にとって最適な酸発生剤量は、実験により容易に決めることができる。

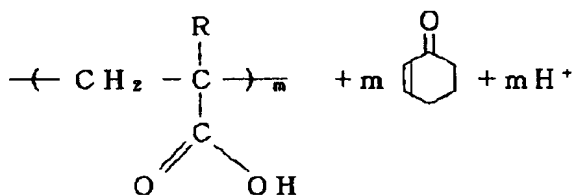
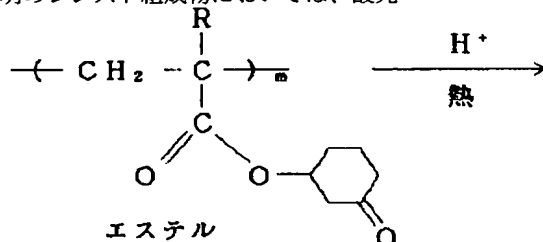
【００３５】本発明の組成物を用いてレジストパターンを形成するためには、基板上にレジスト組成物を塗布し、これをバークしてレジスト膜を形成し、この膜の選択された領域のみに放射線を照射し、次いで再びバークし、そしてアルカリ性現像液で現像してレジストパターンを形成する。

【0036】

【作用】本発明の共重合体を構成するアクリル酸又はメタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルの繰返し単位は、酸並びにアルカリ触媒により脱保護することができる 3-オキシシクロヘキシル基を保護基として有し、そのため酸で脱保護されてカルボン酸になる。この脱保護反応は、*t*-ブチル基が保護基である場合よりも容易に起こる。更に、この繰返し単位は芳香族環を持たないため短

波長光の吸収がなく、透明である。共重合体の他の繰返し単位の単量体としてドライエッチング耐性に優れたものを用いれば、これは共重合体に十分なドライエッチング耐性を付与する。

【0037】本発明のレジスト組成物においては、酸発



カルボン酸

【0039】このレジスト組成物のベースポリマーである共重合体の一方の繰返し単位には、上記の反応式に示すように酸によって容易に脱離する官能基がエステル部に導入してあり、そしてこの反応は脱離時にプロトン酸を再生する増幅型であるため、レジスト組成物の感度を高くする。

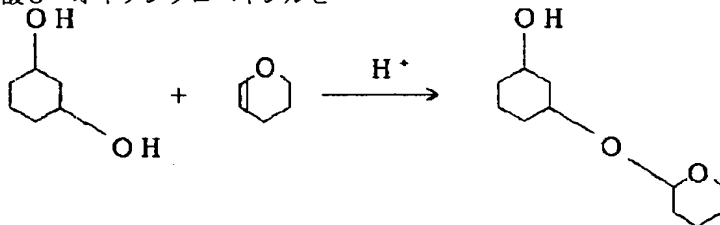
【0040】露光部で生成したカルボン酸は、共重合体の極性を変化させてこの露光部をアルカリ性水溶液の現像液に可溶性にし、膨潤のないパターンの形成を可能にする。

【0041】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。

【0042】実施例 1

この例では、メタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルを



【0045】次いで、ロータリーエバポレーターで減圧下に溶媒を除去し、そして残留反応溶液を分液ロートにあけ、希炭酸水素カリウム水溶液で洗った。水層をエーテルと酢酸エチルの 1:1 混合溶媒で抽出し、分離した抽出液をもとの油層と合わせて飽和食塩水で洗った。分離後、油層溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、そしてろ別後、溶媒を減圧下に除去して、残留物をシリカゲ

生剤が放射線への露光により酸を発生する。生じた酸は触媒となり、加熱によって露光部で次の反応が起こる。

【0038】

【化 12】

四段階で合成する。

【0043】1) 1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルの調製

500ml のナス型フラスコに、25g (207mmol) の 1, 3-シクロヘキサジオール、19.18g (228mmol) のジヒドロピラン、塩化メチレン 80ml、テトラヒドロフラン 80ml、260mg (1μmol) のピリジニウム-p-トルエンスルホネートを入れ、そしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) でコーティングされたスターラーバーを入れて、室温で 20 時間攪拌し、次に掲げる式の反応を行わせた。

【0044】

【化 13】

ルカラムクロマトグラフィーで精製し、32/68~64/36 の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

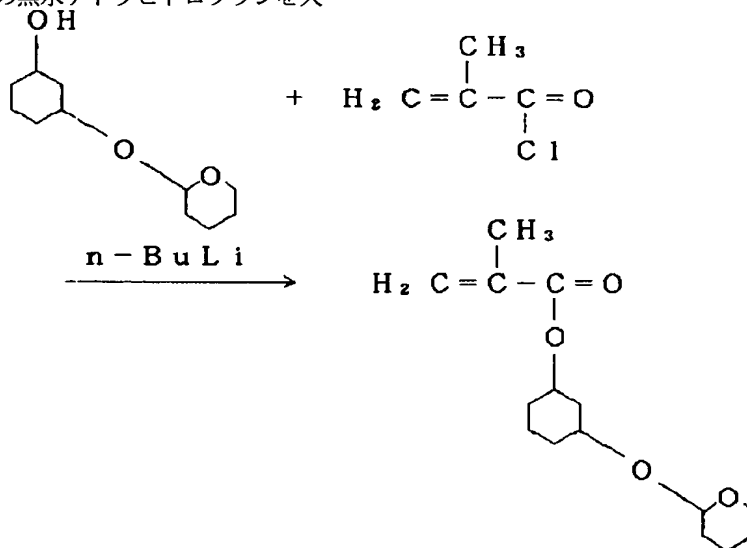
【0046】粘性の高い無色透明の液体として集められた 1, 3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテルの収量は 10.46g (25.2%) であった。また、この化合物の赤外分光分析の結果 (KB

r、ニート、 cm^{-1})は次のとおりであった。

3401 (s), 2938, 2862, 1453, 1353, 1134, 1118, 1077, 1023 (s), 868, 812

【0047】2)メタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルの調製

十分乾燥させた500mlの三口フラスコに、塩化カルシウム管を付けたジムロート冷却器、ラバーセプタム、窒素導入管を取付け、10.20g (50.9mmol)の1,3-シクロヘキサジオールモノテトラヒドロピラニルエーテル、60mlの無水テトラヒドロフランを入



【0049】反応溶液を室温まで放冷し、100mlの水を加えて30分間激しく攪拌した。次いで溶液を500mlの分液ロートにあげ、油層を水層から分離後、新しい水で洗った。この洗浄後に分離した水層をジエチルエーテルで3回抽出し、分離した抽出液をもとの油層と一緒にして飽和食塩水で洗った。分離後、油層溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、そしてろ別後、溶媒を減圧下に除去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、4/96~16/84の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

【0050】8.84g (64.7%)のメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシルが淡黄

れ、そしてPTFEコーティングされたスターラーバーを入れて攪拌しながら、n-ブチルリチウム(43.7ml、1mmol、1.4Mヘキサン溶液)をシリンジからゆっくり滴下して、室温で1時間攪拌した。次いで、4.84g (46.3mmol)のメタクリル酸クロリドをシリンジからゆっくり滴下した。滴下後、室温で2時間攪拌し、次に80℃で1時間攪拌して、下記の式の反応を行わせた。

【0048】

【化14】

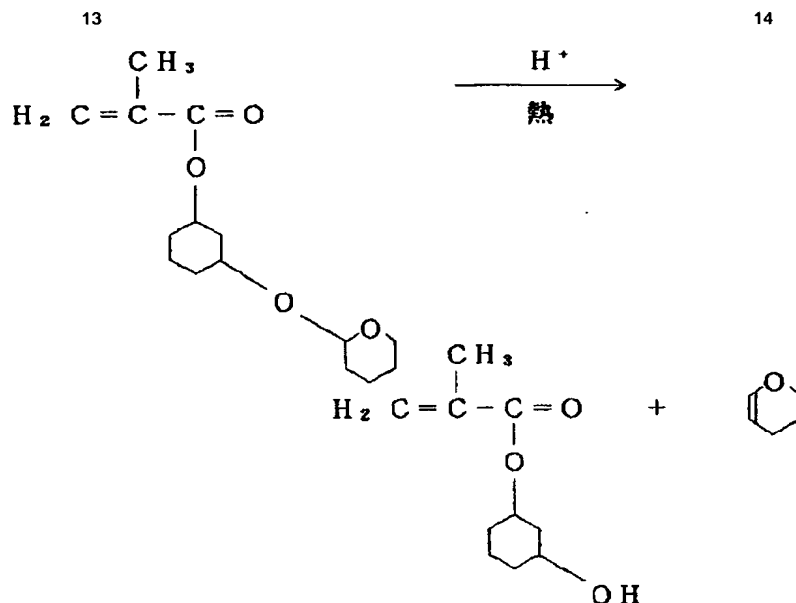
色の液体として得られた。

【0051】3)メタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルの調製

100mlのナス型フラスコに、8.84g (32.9mmol)のメタクリル酸3-テトラヒドロピラニルオキシシクロヘキシル、10mlのメタノール、0.5mlの2規定塩酸を入れ、そしてPTFEコーティングされたスターラーバーを入れて、50℃で攪拌し、下式の反応を行わせた。

【0052】

【化15】

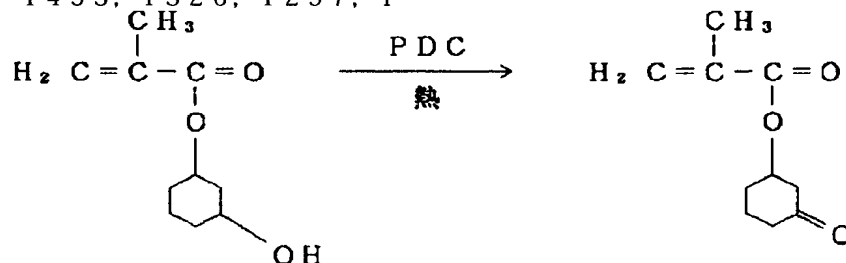


【0053】2時間後、薄層クロマトグラフィーで原料が消失していることを確認して、室温まで放冷した。反応溶液を200mlの分液ロートにあげ、油層を水層から分離した。水層をジエチルエーテルで3回抽出し、抽出液をもとの油層と合わせて希炭酸水素カリウム水溶液で洗い、次いで飽和食塩水で洗った。分離後、ジエチルエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、固体硫酸ナトリウムをろ別し、ろ液から溶媒を減圧下で除去し、そして残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、24/76~48/52の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

【0054】得られたメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシルの収量は5.73g(94.4%)、またその赤外分光分析の結果(KBr、ニート、 cm^{-1})は次のとおりであった。

3415(s), 2943, 2865, 1717

(s), 1637, 1453, 1326, 1297, 1



【0057】薄層クロマトグラフィーで反応終了を確認して、反応溶液を室温まで放冷し、次いでセライトを用いて減圧ろ過した。続いてセライトをジエチルエーテルで十分に洗浄し、洗浄後をろ液と一緒にして、この混合液から溶媒を減圧下に除去した。次に、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、10/90~40/60の酢酸エチル/ヘキサンで溶出された部分を集めた。

175(s), 985, 816

【0055】4)メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの製造

十分に乾燥させた200mlのナス型フラスコに、5.73g(31.1mmol)のメタクリル酸3-ヒドロキシシクロヘキシル、30mlの無水塩化メチレン、5gの4Aモレキュラーシーブを入れ、PTFEコーティングされたスターラーバーを入れて攪拌した。上記のモレキュラーシーブは、予めすりつぶして400℃の電気炉で8時間加熱し、デシケーター中で減圧乾燥させたものであった。次に、35.10g(93.3mmol)のピリジニウムジクロメート(PDC)を加えて、窒素雰囲気下に室温で2時間、次いで50℃で1時間、激しく攪拌して、下式の反応を行わせた。

【0056】

【化16】

【0058】得られたメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルは無色透明の液体であり、その収量は4.61g(81.4%)であった。この化合物の赤外分光分析の結果(KBr、ニート、 cm^{-1})は次に示すとおりであった。

2957, 1718(s), 1687(m), 1637, 1454, 1315, 1294, 1165(s), 1086, 1021(w), 940(w)

このIRデータのうち、 1718 cm^{-1} のピークはエステルのカルボニル基に由来し、 1687 cm^{-1} のピークはケトンのカルボニル基に由来し、そして 1637 cm^{-1} のピークは共役二重結合に由来する。

【0059】また、この化合物の ^1H NMR (200 MHz) 及び ^{13}C NMR (50 MHz) のスペクトルチャートをそれぞれ図1及び図2に示す。 ^1H NMRデータのうち、 5.33 ppm のピークは3-オキシシクロヘキシルの1位のメチルプロトンに由来し、 2.68 、 2.55 ppm の二つのダブルダブレットは2位のメチルプロトンに由来する。また、 ^{13}C NMRデータのうち、 208.2 ppm のピークはケトンのカルボニル炭素に由来し、 166.1 ppm のピークはエステルのカルボニル炭素に由来する。

【0060】実施例2

この例は、メタクリル酸3-オキシシクロヘキシルとメタクリル酸アダマンチルとの共重合体の製造を説明する。

【0061】50mlのナス型フラスコに、2g (11mmol) のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル、1.52g (7.3mmol) のメタクリル酸アダマンチル、9.2mlのジオキサン、150mg (915 μmol) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) と、PTFEコーティングされたスターラーバーを入れ、窒素雰囲気下に80℃で6時間攪拌した。次に、この反応溶液をテトラヒドロフランで約30mlに希釈し、そしてこの希釈溶液を少量のヒドロキノンを含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈殿を生じさせた。沈殿物をガラスフィルターで別し、0.1mmHg及び50℃で6時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びテトラヒドロフランに溶解後、1リットルのメタノールを使って上記の沈殿、ろ別及び乾燥操作を2回繰返した。最後の乾燥は、0.1mmHg及び50℃の条件で16時間行った。

【0062】合成された共重合体の収量は2.19g (62.2%) であり、重量平均分子量は21,000、分散度は1.38であり、共重合体中のオキシシクロヘキシル繰返し単位とアダマンチル繰返し単位とのモル比は35:65であった。また、赤外分光分析からは次に示す結果 (KRS-5、フィルム、 cm^{-1}) が得られた。

2913, 2855, 1719, 1451, 1262, 1152 (s), 1054, 968 (m), 751 (m)

【0063】得られた共重合体の248nmにおける光の透過度は88% (石英基板上、厚さ1 μm) であり、従来のレジスト組成物で用いられているフェノールノボラック樹脂の透過度30%に比べて格段に高かった。

【0064】実施例3

実施例2で合成した共重合体を13重量%のシクロヘキサノン溶液とし、この共重合体に対して10重量%のト

リフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを加えてレジスト組成物を調製した。

【0065】この組成物を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した SiO_2 基板上にスピンコートし、60℃で20分間ベークして厚さ0.6 μm の薄膜を形成した。KrFエキシマーレーザーステッパー (NA=0.45) を使用してこの薄膜を露光後、100℃で60秒間ベークし、そしてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) の2.38%水溶液で現像した。

【0066】このレジスト組成物は、40mJ/cm²の露光量で0.4 μm のライン・アンド・スペースパターンを解像した。更に、0.95/0.05の CF_4/O_2 混合ガスを使って、0.3torr、300Wの条件でドライエッチングしたところ、ノボラック系レジストである長瀬産業社の長瀬ポジティブレジスト820と同等のエッチング耐性を示した。

【0067】実施例4

酸発生剤のトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの代りに、共重合体に対して20重量%のベンゾイントシレートを用いたことを除いて、実施例3を繰返した。

【0068】この例におけるレジスト組成物は、50mJ/cm²の露光量で0.4 μm のライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0069】

【発明の効果】本発明の共重合体は、保護基を備えた繰返し単位としてアクリル酸又はメタクリル酸3-オキシシクロヘキシル単量体単位を有し、この単量体単位はレジスト組成物の露光に用いられるエキシマーレーザー等の短波長光の吸収が少なく、このような短波長光に対して透明であり、またこの単位に導入されている保護基は t -ブチル基と比べて酸によってより容易に脱離可能であるから、この共重合体は短波長光に対して透明になり、且つその短波長光に対して高い感度を有するに至る。この共重合体は更に、他の繰返し単位としてドライエッチング耐性の高いものを使用することによって共重合体そのもののドライエッチング耐性を高めることが可能である。

【0070】従って、本発明の共重合体を有効量の適当な酸発生剤と組み合わせて構成されたレジスト組成物は、遠紫外光のような短波長放射線に対して透明となり、且つそれに対する感度が高くなる。また、共重合体の構成成分の一つとしてドライエッチング耐性の高いものを用いることにより、遠紫外光のような短波長放射線に対する透明性と高いドライエッチング耐性とを合わせ持つ高感度の化学増幅型レジスト組成物を実現することができる。

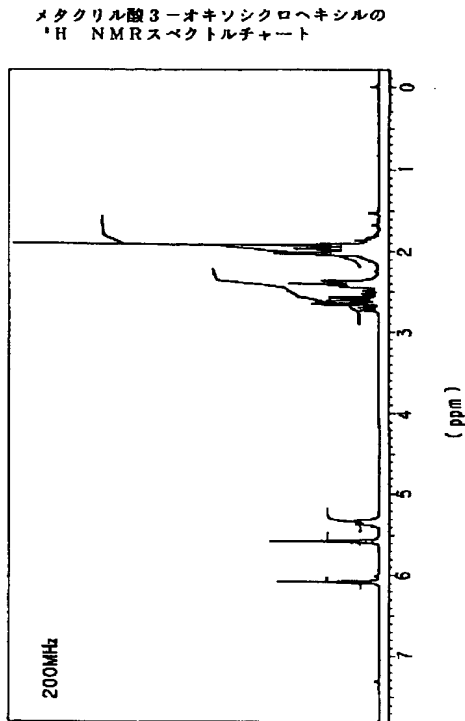
【0071】また、本発明のレジスト組成物は上記のとおり化学増幅型であり、現像液としてアルカリ性水溶液

を使用するので、現像の際に膨潤することのない微細なパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシ

【図1】



ルの ^1H NMRスペクトルチャートである。

【図2】本発明のメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルの ^{13}C NMRスペクトルチャートである。

【図2】

